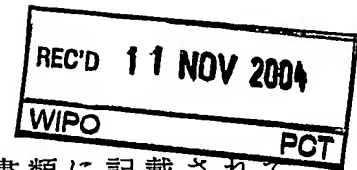


20.10.2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 9月29日

出願番号
Application Number: 特願2003-337806
[ST. 10/C]: [JP 2003-337806]

出願人
Applicant(s): ジーイー東芝シリコン株式会社

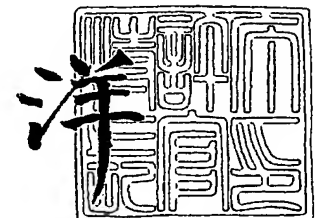
Best Available Copy

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年10月 4日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



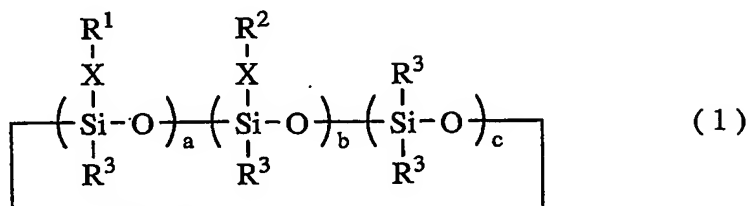
【書類名】 特許願
【整理番号】 103TS021
【提出日】 平成15年 9月29日
【あて先】 特許庁長官 殿
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都港区六本木 6 丁目 2 番 3 1 号 ジーイー東芝シリコン株式会社内
 星野 千里
 【氏名】
【特許出願人】
 【識別番号】 000221111
 【氏名又は名称】 ジーイー東芝シリコン株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100087642
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 古谷 聡
 【電話番号】 03(3663)7808
【選任した代理人】
 【識別番号】 100076680
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 溝部 孝彦
【選任した代理人】
 【識別番号】 100091845
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 持田 信二
【選任した代理人】
 【識別番号】 100098408
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 義経 和昌
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 200747
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

下記一般式 (1) で表される加水分解性基含有シロキサンを含有することを特徴とする熱伝導性シリコーン組成物。

【化 1】



R¹ : 炭素数 1～4 のアルコキシシロキシ基を含有する基

R² : 下記一般式 (2) で表されるシロキサンまたは炭素数 6～18 の 1 価の炭化水素基

X : 炭素数 2～10 の 2 価の炭化水素基

a、b : 1 以上の整数

c : 0 以上の整数

a + b + c の和 : 4 以上の整数

R³ : 炭素数 1～6 の 1 価の炭化水素基または水素原子であり、各々の R³ は同一でも異なっているもよい

【化 2】



R⁴ : 炭素数 1～12 の 1 価の炭化水素基

Y : メチル基、ビニル基および R¹ から選ばれる基

d : 2～500 の整数

【請求項 2】

請求項 1 記載の加水分解性基含有シロキサンが、硬化性官能基を有するベースポリマー 100 重量部に対し 1 重量部以上含有されていることを特徴とする熱伝導性シリコーン組成物。

【請求項 3】

請求項 1 記載の加水分解性基含有シロキサンと硬化性官能基を有するベースポリマーの全重量 100 重量部に対し、熱伝導性充填剤が 10～3000 重量部配合されていることを特徴とする熱伝導性シリコーン組成物。

【請求項 4】

熱伝導性充填剤が、アルミナ、酸化マグネシウム、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、シリカ粉、金属粉体、ダイヤモンド、水酸化アルミニウム、カーボンおよびこれらを表面処理したものより選ばれることを特徴とする請求項 3 記載の熱伝導性シリコーン組成物。

【請求項 5】

熱伝導性シリコーン組成物が付加反応硬化型のものである請求項 1～4 の何れか 1 項記載の熱伝導性シリコーン組成物。

【書類名】明細書

【発明の名称】熱伝導性シリコン組成物

【技術分野】

【0001】

本発明は、熱伝導性シリコン組成物に関するものであり、さらに詳しくは、熱伝導性充填剤を高充填性してもそのコンパウンドの流動性が悪化することがないため加工性も良好であり、従って、より高い熱伝導性率が要求される部材に有効に利用される熱伝導性シリコン組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

従来より、パワートランジスタ、IC、CPU等に代表される電子部品の発熱体の蓄熱を防ぐには、熱伝導性の高い熱伝導性グリースや熱伝導性シートが用いられている。熱伝導性グリースの場合、電子部品の形状に影響されることなく、手軽に塗布できる利点がある反面、他の部品を汚損したり、長期間使用するとオイル分の流出がある等の問題点を抱えている。また、熱伝導性シートは他の部品の汚損やオイル分の流出はないものの、密着性がグリースよりも劣るため、熱伝導性シートの硬度を下げて密着性を高めるといった手法がとられている（特許文献1、特許文献2）。

【0003】

一方、シリコンゴムは、その優れた性質から熱伝導性シートに多く用いられており、シリコンゴムの熱伝導性を改良するためには、シリカ粉、アルミナ、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、酸化マグネシウム等に代表されるような、バインダーとなるシリコンより熱伝導性の高い充填剤を添加すればよいことが知られている。

【0004】

しかしながら、上記充填剤をバインダーとなるシリコン中に充填しようとする、どうしてもコンパウンド粘度が大きく上昇し、その結果、流動性が低下してしまうため、作業に支障をきたしたり、用いる充填剤によっては均一に分散するまでかなりの時間を要し、生産性が低下するという問題点があった。それを解決するため、これら熱伝導性充填剤に各種表面処理剤（アルコキシシラン、直鎖状アルコキシオリゴマー、直鎖状ビニル基含有アルコキシオリゴマー等）にて表面処理を施し充填性を高める手段が提案されている（特許文献3、特許文献4、特許文献5）が、処理剤自体の耐熱性に問題を有していたり、製造するのが困難であったりし、更には流動性改善に関して十分な効果を得ているとはいい難かった。特に、最近の電子部品等は高出力化に伴った発熱量も大きくなり、より高い熱伝導率を有する放熱部材が必要とされてきており、かかる要請に応じるためには熱伝導性充填剤を高充填させることが必要となり、更に上述の問題点に拍車をかけている。

【特許文献1】特開平1-49959号公報

【特許文献2】特許第2623380号公報

【特許文献3】特開2000-1616号公報

【特許文献4】特開2000-256558号公報

【特許文献5】特開2003-213133号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明はかかる従来技術の問題点を解決し、熱伝導性充填剤を高充填してもコンパウンドの流動性が悪化することがないため、加工性にも優れた熱伝導性シリコン組成物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、かかる目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、特定の加水分解性基含有シロキサンが、熱伝導性充填剤の表面処理に効果があることを見出し、高配合してもコンパウンドの流動性が低下せず、優れた加工性も付与できるため、各種電子機器、集積

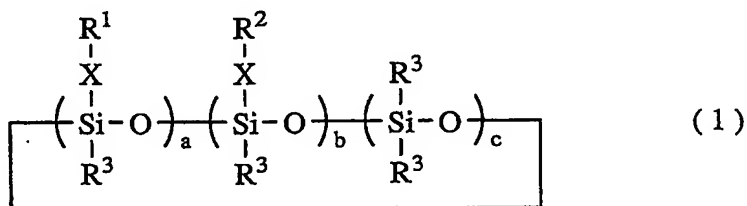
回路素子等の放熱部材として幅広く有効に利用することができることを突き止め、本発明に到達した。

【0007】

即ち、本発明は、一般式(1)で表される加水分解性基含有シロキサンを含有することを特徴とする熱伝導性シリコン組成物である。

【0008】

【化3】



【0009】

R¹ : 炭素数1～4のアルコキシシロキシ基を含有する基

R² : 下記一般式(2)で表されるシロキサンまたは炭素数6～18の1価の炭化水素基

X : 炭素数2～10の2価の炭化水素基

a、b : 1以上の整数

c : 0以上の整数

a + b + c の和 : 4以上の整数

R³ : 炭素数1～6の1価の炭化水素基または水素原子であり、各々のR³は同一でも異なってもよい

【0010】

【化4】



【0011】

R⁴ : 炭素数1～12の1価の炭化水素基

Y : メチル基、ビニル基およびR¹から選ばれる基

d : 2～500の整数

【発明の効果】

【0012】

本発明の加水分解性シロキサンを用いれば、熱伝導性充填材を高配合することが可能となり、更にその際のコンパウンドの流動性も低下せず、優れた加工性も付与できる。そのため、各種電子機器、集積回路素子等の放熱部材として幅広く有効に利用することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

以下、本発明を詳細に説明する。一般式(1)で示される加水分解性基含有シロキサンは環状構造を有することを最大の特徴とする。このような環状構造を有するシロキサンを用いる場合、加水分解性基の数を環状構造中に多く導入でき、更にそれが位置的に集中しているため、熱伝導性充填材の処理効率も高く、より高充填できることが期待される。また、このようなシロキサンを製造するには、例えば、水素基が含有された環状シロキサンと、片末端にビニル基を有するシロキサン、ビニル基と加水分解性基を含有したシラン化

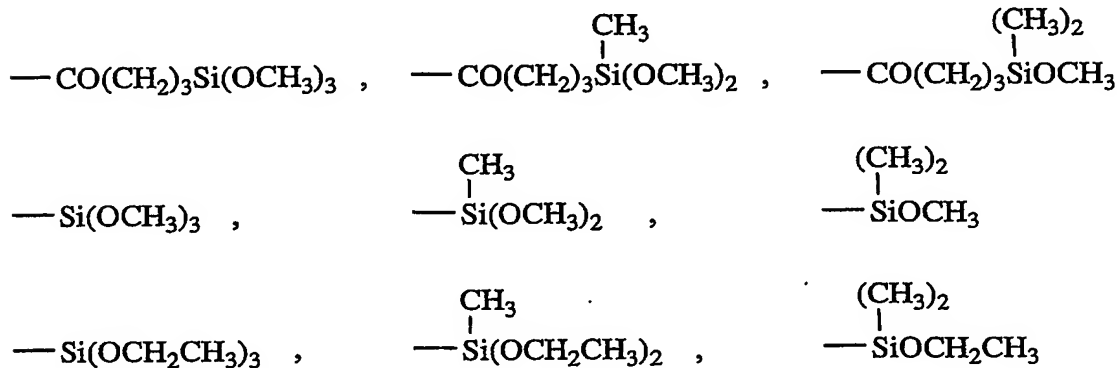
合物とを付加反応させることで容易に得ることができるという利点がある。

【0014】

R^1 は炭素数 1～4 のアルコキシシロキシ基を含有する加水分解性の官能基であり、より具体的には以下の構造を有するものが例示される。

【0015】

【化5】



【0016】

R^2 は、オリゴシロキサン類、または長鎖アルキルからなる基から選ばれる。オリゴシロキサン類の場合、一般式 (2) のように記載される。

【0017】

【化6】



【0018】

d の数は 2～500 の範囲、好ましくは 4～400 である。2 より小さいと、熱伝導性充填剤を配合してもコンパウンドの流動性に対する効果が少なくなり、従って高配合に期待できなくなる。500 を超えると、それ自体の粘度も高くなるため熱伝導性充填剤を配合してもやはりコンパウンドの流動性に対する効果が少なくなる。また、 R^4 は炭素数 1～12 の 1 価の炭化水素基であり、アルキル基、パーフルオロアルキル基、アリール基等が挙げられるが、合成が容易であることからメチル基であることが好ましい。 Y はメチル基、ビニル基および R^1 から選ばれる基であるが、合成が容易であることからメチル基、ビニル基であることが好ましい。

【0019】

また、 R^2 が長鎖アルキル基の場合、炭素数 6～18 の範囲、好ましくは 6～14 である。炭素数が 6 より小さいと、熱伝導性充填剤を配合してもコンパウンドの流動性に対する効果が少なくなり、従って高配合に期待できなくなる。炭素数が 18 を超えると、固体を呈するようになるため、取り扱いが不便になり、それ自体を均一に分散させることが困難になる。

【0020】

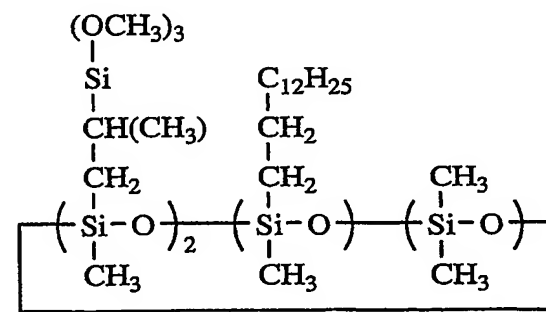
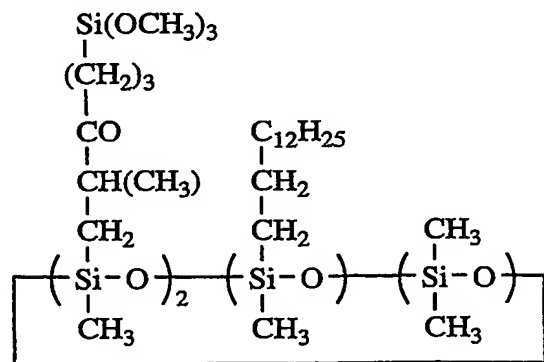
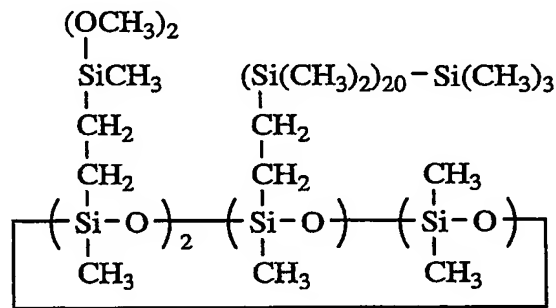
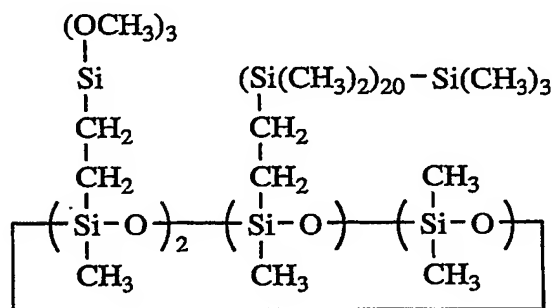
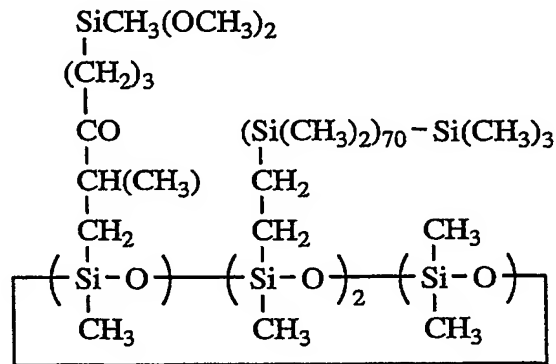
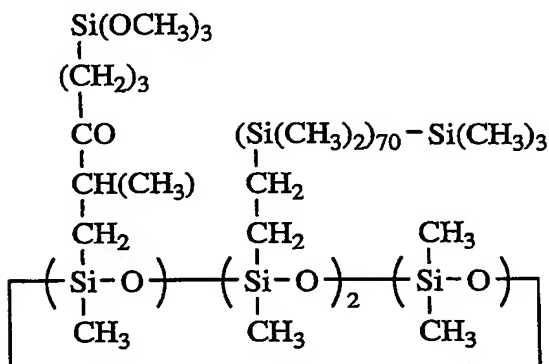
更に、 R^1 、 R^2 は、 X (炭素数 2～10 の 2 価の炭化水素基) を介し、環状シロキサンと結合される。この X としては、 $\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{—}$ 、 $\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—}$ 、 $\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—}$ 、 $\text{—CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{—}$ 、 $\text{—CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{—}$ 等のアルキレン基が例示される。

【0021】

R³ は炭素数 1～6 の 1 価の炭化水素基又は水素原子であり、各々の R³ は同一でも異なってもよいが、合成が容易であることから、メチル基、水素基であることが好ましい。a と b は 1 以上の整数、好ましくは 1～2 である。c は 0 以上の整数、好ましくは 0～1 である。a + b + c の和は、4 以上の整数であるが、合成が容易であることから 4 であることが好ましい。このような加水分解性基含有シロキサン代表例として下記化合物を挙げることができるが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0022】

【化 7】



【0023】

加水分解性シロキサンの配合量は、硬化性官能基を有するベースポリマー 100 重量部に対し、1 重量部以上であることが必要である。1 重量部未満だと熱伝導性充填材の表面処理効果が少なくなり、高配合ができなくなる。また過剰すぎると、硬化後の物性に悪影響を与えるため、好ましくは 5～500 重量部である。

【0024】

熱伝導性充填剤としては、一般的に公知の無機充填剤が例示されるが、特に熱伝導性が

要求される場合、アルミナ、酸化マグネシウム、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、シリカ粉、金属粉体、ダイヤモンド、水酸化アルミニウム、カーボンおよびこれらを表面処理したものが例示される。特に好ましいものはアルミナであり、これらは、平均粒子径 $0.1 \mu\text{m}$ 以上のものであれば特にその種類を問わず使用することができ、また2種類以上併用し細密充填を行なえば、より高配合が可能となる。

【0025】

これら充填剤の配合量は、加水分解性分解性基含有シロキサンと硬化性官能基を有するベースポリマーの全体量100重量部に対し、10～3000重量部であり、特に、高充填領域100～2800重量部において本発明の効果が顕著に発揮される。

【0026】

このような、熱伝導性シリコン組成物は生産性および作業性の観点から、付加反応硬化型からなることが好ましい。

【0027】

この付加反応硬化型ポリオルガノシロキサンは、(a) ベースポリマーであるビニル基含有ポリオルガノシロキサン、(b) 架橋剤である水素基含有ポリオルガノシロキサン、(c) 硬化用触媒である白金化合物、からなるものであることは周知の通りである。

【0028】

(a) 成分のビニル基含有ポリオルガノシロキサンとしては、1分子中にケイ素原子に結合した有機基の内、少なくとも平均して0.5個以上のビニル基が含有されていなければならない。0.5個より少ないと架橋にあずからない成分が増加するため、十分な硬化物が得られない。0.5個以上であれば基本的に硬化物は得られるが、余りに過剰だと硬化物の耐熱性が低下してしまうため、0.5～2.0個であることが好ましい。このビニル基は、分子鎖末端、分子鎖側端、いずれの位置に結合していてもよいが、硬化速度の低下、硬化物の耐熱性の悪化等を防止するため、分子鎖末端にあることが好ましい。

【0029】

ビニル基含有ポリオルガノシロキサンにおけるその他の官能基としては、1価の置換または非置換の炭化水素基であり、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、ドデシルなどのアルキル基；フェニルなどのアリール基；2-フェニルエチル、2-フェニルプロピルなどのアラールキル基；クロロメチル、3,3,3-トリフルオロプロピルなどの置換炭化水素基などが例示される。尚、一般的にはメチル基、フェニル基が合成のし易さから好ましい。

【0030】

このビニル基含有ポリオルガノシロキサンの構造は、直鎖状、分岐状のいずれであってもよい。また、その粘度は特に制限されないが、23℃における粘度が、 $0.01 \sim 50 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であることが好ましい。

【0031】

一般的に、ビニル基含有ポリオルガノシロキサンは、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、テトラビニルテトラメチルシクロテトラシロキサン等の環状シロキサンと $\text{R}_3\text{SiO}_{0.5}$ (Rは1価の炭化水素基) 単位を有するオルガノシロキサンとを、アルカリ、酸等の適切な触媒にて平衡化重合させ、その後、中和工程、余剰の低分子シロキサン分を除去する工程で得られることは周知の通りである。

【0032】

(b) 成分の水素基含有ポリオルガノシロキサンは、架橋剤となる成分である。その配合量は、(a) 成分のビニル基1個に対し、水素原子が0.2～5.0個となる量である。0.2個より少ないと、硬化が十分に進行せず、5.0個を超えると、硬化物が固くなりすぎたり、また硬化後の物性にも悪影響を及ぼす。また、1分子に含まれるケイ素原子に結合した水素基数は少なくとも2個以上であることが必要であるが、その他の条件、水素基以外の有機基、結合位置、重合度、構造等については特に限定されず、また2種以上の水素基含有ポリオルガノシロキサンを使用してもよい。

【0033】

(c) 成分の白金化合物は、(a) 成分のビニル基と (b) 成分の水素基を反応させ、硬化物を得るための硬化用触媒である。この白金化合物としては、塩化白金酸、白金オレフィン錯体、白金ビニルシロキサン錯体、白金リン錯体、白金アルコール錯体、白金黒等が例示される。その配合量は、(a) 成分のビニル基含有ポリオルガノシロキサンに対し、白金元素として 0.1 ~ 1000 ppm となる量である。0.1 ppm より少ないと十分に硬化せず、また 1000 ppm を超えても特に硬化速度の向上は期待できない。

【0034】

このような熱伝導性充填剤を配合させたコンパウンドを調製する方法としては、加水分解性シロキサンと硬化性官能基を有するベースポリマーと充填剤とを、混練機器を使用しそのまま調製しても、あるいは加水分解性シロキサンと充填材とを先に表面処理剤を施した後、硬化性官能基を有するベースポリマーへ分散し調製してもよい。また、必要に応じ、加熱、減圧またはその他公知による処理を実施してもよい。

【0035】

尚、本発明の組成物には、本発明の効果を損なわない限り、必要に応じて、反応抑制剤、顔料、難燃剤、接着付与剤、耐熱付与剤、有機溶剤等を適宜配合することができる。

【実施例】

【0036】

以下に本発明の実施例を示す。以下の実施例および比較例において、部はすべて重量部を示す。

【0037】

実施例 1、比較例 1

A 成分: 23℃における粘度が 300 cP の両末端にビニル基を含有したポリジメチルシロキサン 50 部、B 成分: 下記式 (B-1) で表される加水分解性ポリシロキサン 50 部、C 成分: 平均粒子径 8 μm のアルミナ (C-1) 1200 部、平均粒子径 0.4 μm のアルミナ (C-2) 150 部、平均粒子径 0.2 μm のアルミナ (C-3) 150 部を、ニーダーにて所定の手法で混練を行いコンパウンドを調製した。更に、D 成分: 架橋剤として、両末端にトリメチルシリル基および側鎖部がメチルヒドロジェン基 53 モル% とジメチル基 47 モル% とからなるメチルヒドロジェンポリシロキサン 0.16 部、E 成分: 反応抑制剤として、1-エチニル-1-シクロヘキサノール 0.03 部および F 成分: 硬化用触媒として、塩化白金酸のビニルシロキサン錯体化合物部 (白金量 1.85%) 0.016 部添加し、均一に混合した。

【0038】

この組成物について 23℃におけるコンパウンドの粘度の測定および状態を観察した。更にこのコンパウンドを、所定のサイズの金型に充填し、150℃、1 時間にて加熱硬化させ、熱伝導率の測定および状態を観察した。得られた結果を表 1 に示す。また、比較のため加水分解性シロキサンを添加しないものについても同様に調製、評価を行なった。

実施例 2 ~ 3

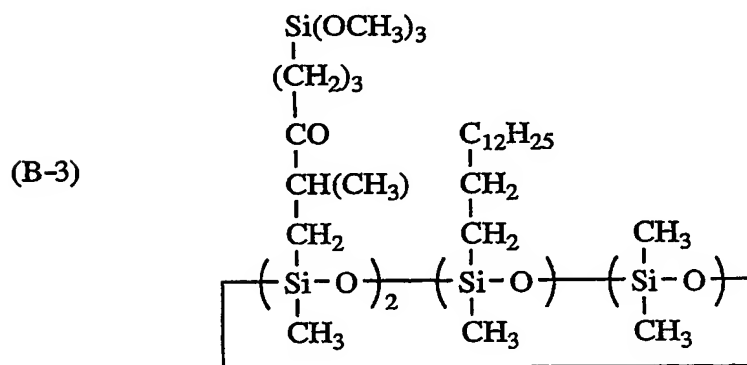
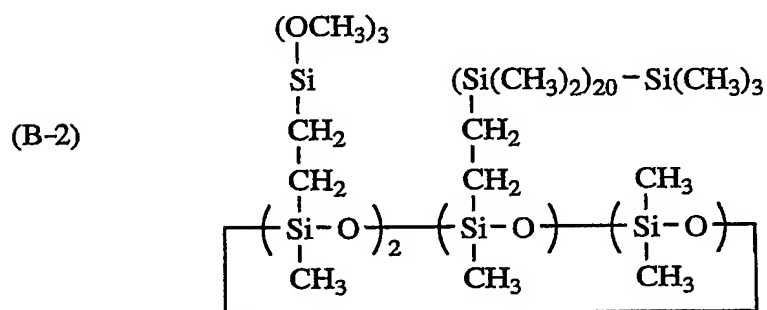
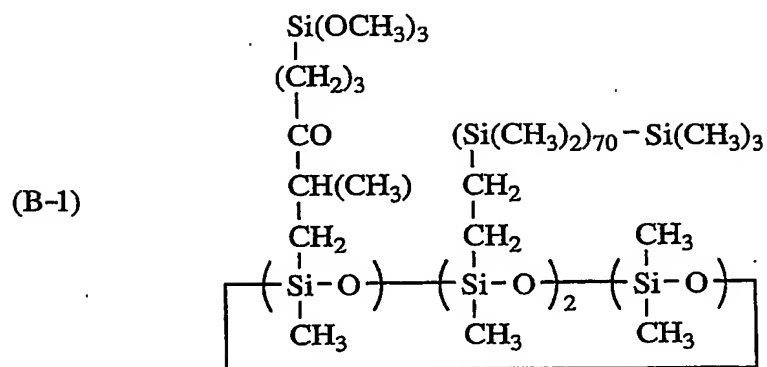
実施例 1 において、A 成分および B 成分の比率を変更し、実施例 1 と同様に調製、評価を行なった。

実施例 4 ~ 5

実施例 1 において、B 成分の加水分解性シロキサンとして下記式 (B-2) および (B-3) で表されるものを使用した以外は、実施例 1 と同様に調製、評価を行なった。

【0039】

【化 8】



【0040】

【表 1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1
A成分	50	80	30	50	50	100
B成分	B-1	20	70	-	-	-
	B-2	-	-	50	-	-
	B-3	-	-	-	50	-
C成分	C-1	1200	1200	1200	1200	1200
	C-2	150	150	150	150	150
	C-3	150	150	150	150	150
D成分	0.16	0.22	0.11	0.16	0.16	0.16
E成分	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
F成分	0.016	0.016	0.016	0.016	0.016	0.016
粘度	Pa・s	1200	760	750	1250	測定不可
コンパウンド状態	流動性	流動性	流動性	流動性	流動性	コンパウンド調製不可
熱伝導率	W/mK	4.9	4.9	5.0	4.9	-
硬化物状態	均一なゴム状	均一なゴム状	均一なゴム状	均一なゴム状	均一なゴム状	-

【0041】

表1に示すように、加水分解性シロキサンが含有される熱伝導性シリコン組成物は、

出証特2004-3089028

熱伝導性充填剤を高配合してもコンパウンドの流動性が悪化しないことが確認され、その後の加工も可能であった。それに対し、加水分解性シロキサンが含まれていないものは、コンパウンドの調製すら不可能であるために、その後の加工も行うことができなかった。

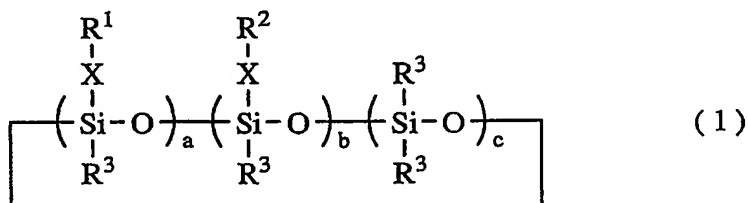
【書類名】要約書

【要約】

【課題】 熱伝導性充填剤を高充填性してもそのコンパウンドの流動性が悪化することがないため加工性も良好であり、従って、より高い熱伝導性率が要求される部材に有効に利用される熱伝導性シリコン組成物を提供する。

【解決手段】 下記一般式（１）で表される加水分解性基含有シロキサンを含有することを特徴とする熱伝導性シリコン組成物。

【化１】



R¹：炭素数１～４のアルコキシシロキシ基を含有する基

R²：下記一般式（２）で表されるシロキサンまたは炭素数６～１８の１価の炭化水素基

X：炭素数２～１０の２価の炭化水素基

a、b：１以上の整数

c：０以上の整数

a + b + c の和：４以上の整数

R³：炭素数１～６の１価の炭化水素基または水素原子であり、各々の R³ は同一でも異なってもよい

【化２】



R⁴：炭素数１～１２の１価の炭化水素基

Y：メチル基、ビニル基および R¹ から選ばれる基

d：２～５００の整数

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 3 3 7 8 0 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 2 2 1 1 1 1]

1. 変更年月日	1 9 9 9 年 5 月 3 1 日
[変更理由]	名称変更
住 所	東京都港区六本木 6 丁目 2 番 3 1 号
氏 名	ジーイー東芝シリコン株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.